

ESSAI

N° 3

DES

ALUMINIUMS INDUSTRIELS

ET

DES MÉTAUX SOLUBLES

DANS L'ACIDE CHLORIQUE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue
à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

LE 4 AVRIL 1900

PAR

F. BALDY A.

Pharmacien de 1^{re} classe

Lauréat des Concours (années 1885-1886-1887)

Médaille d'or

Ancien préparateur de chimie

Ex-professeur à la Faculté française de médecine de Beyrouth

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

(MENTION : PHARMACIE)



MONTPELLIER

IMPRIMERIE CENTRALE DU MIDI
(HAMELIN FRÈRES)

—
1900

A MONSIEUR G. MASSOL

Directeur de l'École supérieure de Pharmacie.

A MONSIEUR ASTRE

Professeur de Chimie générale à l'École supérieure de Pharmacie.

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueuse affection.

F. BALDY.

INTRODUCTION

L'analyse industrielle des métaux porte surtout sur le dosage d'un élément qui ne manque presque jamais, le carbone, puis sur celui du soufre, du phosphore, de l'arsenic, du silicium. Un grand nombre d'autres éléments, dont quelques-uns ne sont décélés que par l'analyse spectrale, n'offrent que peu d'intérêt pour l'industrie, parce qu'ils ne se rencontrent jamais qu'en très petite quantité.

Les chimistes qui se sont occupés de l'analyse des aluminums ont généralement employé les divers procédés publiés antérieurement pour l'analyse des fers ou des aciers. Mais ces diverses méthodes exigent presque toutes une mise en train spéciale, une attaque directe pour chacun des éléments à doser. Parmi celles déjà connues, une seule, l'attaque par le chlore gazeux, est absolument générale, mais elle est tellement longue et délicate que, depuis très longtemps, les chimistes industriels l'ont abandonnée, et ont eu recours à une série de procédés plus simples. La méthode que nous proposons aujourd'hui permet d'obtenir, par une seule attaque du métal, une solution qui renferme le soufre à l'état d'acide sulfurique, le phosphore à l'état d'acide phosphorique, l'arsenic à l'état d'acide arsénique, composés tous solubles, qu'il

sera facile de doser par les procédés connus. Le carbone, d'autre part, aura été éliminé sous forme d'acide carbonique, et recueilli à l'état de carbonate de chaux, et, comme résidu, le silicium transformé en silice, qu'il sera toujours facile de séparer du graphite, s'il y a lieu.

Avant de commencer l'exposé de la méthode que nous proposons aujourd'hui, nous croyons utile de rappeler les principaux procédés employés pour le dosage de chacun de ces corps.

ESSAI
DES
ALUMINIUMS INDUSTRIELS
ET
DES MÉTAUX SOLUBLES
DANS L'ACIDE CHLORIQUE

CHAPITRE I

MÉTHODES DE DOSAGE DU CARBONE

Le carbone existe dans les métaux sous deux états, soit chimiquement combiné, soit à l'état de graphite. La fonte grise doit à cette séparation la propriété de pouvoir se travailler à la lime, de se laisser tourner, forer ; quelquefois même elle est assez malléable pour s'aplatir sous le marteau. Dans la fonte blanche, miroitante, le carbone existe à l'état de combinaison comme dans toutes celles refroidies brusquement.

Lorsque l'on attaque par un acide étendu un métal qui renferme du carbone, ce métalloïde se combine en grande partie avec l'hydrogène libre, et forme un composé gazeux, hydrocarboné, à odeur caractéristique ; une autre partie forme avec l'hydrogène des composés organiques de nature humique, que

dissolvent l'alcool, l'éther, la lessive de potasse. Dans le dosage de ce métalloïde, on ne trouve pas séparément les deux sortes de carbone, à cause de la formation des composés organiques ; il faut, dans une première opération, mesurer la quantité totale, puis, dans une seconde, doser le graphite, et, par différence, en déduire le carbone combiné.

Les dissolvants qui ne dégagent pas d'hydrogène dans l'attaque du métal, et que l'on a proposés successivement, sont l'iode, le brome, le chlore, le chlorure de cuivre, le sulfate de cuivre, le chlorure d'argent, le perchlorure de fer, le chlorure mercurique, etc. Le chlore, le brome et l'iode remplissent parfaitement le but ; les sels de cuivre ont une action plus lente.

1° DOSAGE DU CARBONE PAR LE BROME OU L'IODE. — Le métal à analyser est concassé dans un mortier en agate ou en acier suivant le cas, et mis dans un vase avec de l'eau et de l'iode. Dès qu'il s'est formé un peu d'iodure métallique, de fer par exemple, l'iode se dissout et forme un liquide brun. La réaction marche alors sans interruption jusqu'à ce que tout corps dur ait disparu. La séparation du résidu se fait très facilement dans un tube en verre peu fusible, effilé, bouché avec un tampon d'amiante ou de la laine de verre, et fonctionnant comme filtre. On lave et on sèche dans le tube en faisant passer un courant d'air sec ; puis on opère la combustion à la manière ordinaire.

Si l'iode est remplacé par le brome, la marche de l'opération est absolument la même.

2° DOSAGE DU CARBONE PAR LE CHLORURE DOUBLE DE CUIVRE ET D'AMMONIUM. — Comme l'opération par le brome et l'iode est fort désagréable, que celle par le chlore est non

moins désagréable et excessivement longue, on emploie dans les usines, pour décomposer le métal une solution de chlorure de cuivre et d'ammonium. On dissout 340 grammes de chlorure de cuivre et 214 grammes de chlorure d'ammonium dans environ 1,900 cent. cubes d'eau distillée. Pour un gramme de fonte, 20 à 25 cent. cubes de cette solution sont suffisants. Une fois l'attaque du métal achevée, on acidifie par de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le protochlorure de cuivre formé, et l'on sépare le carbone par filtration. On lave ce dernier avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis avec de l'alcool jusqu'à complète élimination de l'acide. Si l'on veut doser le carbone par combustion, il faut le rassembler dans une nacelle de porcelaine qui sera placée dans un tube de verre peu fusible, chauffé avec les précautions d'usage pour cette opération, toujours délicate.

3°. — DOSAGE DU CARBONE PAR DIFFÉRENCE D'APRÈS LA MÉTHODE DE KARSTEN. — Cette méthode consiste à dissoudre une quantité pesée de métal dans l'acide chlorhydrique. On rassemble le résidu sur un filtre d'amiante, et à la fin on le lave avec une lessive un peu étendue et chaude de potasse, qui enlève les composés organiques. On lave à l'alcool pour débarrasser de la potasse, on sèche et on brûle, comme plus haut, le graphite qui reste.

Ce n'est guère que pour mémoire que nous signalons cette méthode, et parce qu'elle est indiquée par Frésenius. Si nous ne voyons pas trop en effet quelle est son originalité, nous constatons qu'elle laisse perdre tout le carbone combiné, soit à l'état d'hydrogènes carbonés, soit à l'état de composés humiques. Il faudrait alors faire une seconde opération d'après la méthode donnée par Frésenius lui-même et que nous allons décrire.

4° MÉTHODE DE FRÉSÉNIUS (1) POUR DOSER DIRECTEMENT LE CARBONE COMBINÉ. — Un gramme ou un gramme cinquante de fonte sont dissous dans l'acide sulfurique étendu et pur, et les gaz qui se dégagent sont brûlés, après dessiccation complète, en les faisant passer dans un tube rempli d'oxyde de cuivre et chauffé au rouge. L'acide carbonique formé est reçu dans un tube à potasse et pesé. Il est indispensable de s'assurer à la fin de l'opération que l'hydrate de potasse n'enlèvera pas de matière organique au résidu, auquel cas les résultats seraient peu exacts. Si l'on a un gazomètre en verre, on peut opérer sur cinq à six grammes du métal. On dégage l'hydrogène comme il est dit plus haut, et on le fait arriver dans une solution de nitrate d'argent pour arrêter l'hydrogène sulfuré, puis dans le réservoir où on le laisse refroidir. On note le volume de gaz dégagé, et on opère la combustion d'une partie exactement mesurée. On fait passer le gaz du gazomètre, d'abord à travers un tube à chlorure de calcium, puis sur de l'oxyde de cuivre ou de fer chauffé au rouge, et on dose en poids l'acide carbonique. On lit sur le gazomètre le volume d'acide carbonique employé, et on calcule sur le tout.

5°. DOSAGE DU CARBONE PAR LA MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE D'EGGERTZ (2). — Ce procédé repose sur ce principe que la solution d'un fer dans l'acide azotique offre une coloration d'autant plus foncée, que la teneur en carbone chimiquement combiné est plus grande. Pour la comparaison on se sert de la solution d'un acide dont la teneur en carbone est

(1) Voy. FRÉSÉNIUS, *Analyse quantitative*, page 930, BALLING, *Art de l'essayeur*, page 273, et POST, *Analyse chimique appliquée aux essais industriels*, page 210.

(2) BALLING, *Art de l'essayeur*, p. 277, et POST, *Analyse chimique appliquée aux essais industriels*, p. 217.

connue (acide normal), et la concentration de la liqueur est telle que 1 cent. cube correspond à 0,1 pour 100 de carbone.

Voici, d'après Britton, le mode opératoire. Dans un tube à essai, on chauffe 10 centimètres cubes d'acide azotique à 1,2 de densité, avec un échantillon pesé de fer (0,5 décigramme à 1 gramme) suivant la teneur présumée. Après une digestion de quinze minutes, on décante la solution claire, et on fait digérer de nouveau le résidu avec 5 centimètres cubes du même acide azotique, jusqu'à dissolution complète du fer. Les liquides sont filtrés dans un tube à essai de 12 centimètres de long, sur 1 centimètre de diamètre. Pour comparer la coloration, on prépare, dans 15 tubes à essais de même dimension que le premier, des extraits de café torréfié dans l'eau alcoolisée, de telle sorte que la nuance du premier tube corresponde à une solution de 1 gramme de fer dans 15 centimètres cubes d'acide azotique, avec 0,02 pour 100 de carbone combiné, la nuance du second avec une solution d'une égale quantité de fer avec 0,04 de carbone pour 100, et ainsi de suite, en augmentant de 0,02 pour 100, de façon que la nuance du quinzième tube corresponde d'une teneur de 0,30 pour 100. On place les tubes bouchés sur un support, de manière qu'on puisse placer entre chacun d'eux le tube à comparer.

6°. APPAREIL POUR LA DÉTERMINATION VOLUMÉTRIQUE DU CARBONE DANS LES FERS ET LES ACIERS, PAR MM. ED. DONACH ET W. EHRENHOFFER (1). — Une des méthodes les plus exactes est celle de Wiborg, qui consiste à déterminer le carbone en le transformant en acide carbonique, dont on mesure le volume; toutefois l'appareil présentait des inconvénients que les auteurs prétendent avoir évités avec celui qu'ils ont fait construire.

(1) *Chem. Repertorium*, 1897, p. 156.

Il se compose d'un petit ballon d'attaque d'une contenance de 120 c.c., dont le col a une longueur de 15 centimètres sur 22 mm. de diamètre. Il est en communication avec les appareils d'absorption et de mesure par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies.

Le tube mesureur possède, à sa partie supérieure, une boule dont la capacité est de 100 c.c.; il est divisé lui-même en dixièmes de centimètre cube, et contient 70 c. c. Un manchon en verre l'entoure de tous côtés et dans celui-ci circule un courant d'eau pour équilibrer la température du gaz. L'appareil porte encore un flacon à potasse, relié à un robinet à trois voies, et un flacon de niveau.

L'échantillon à analyser doit peser de 0,2 décigr. à 2 gram., suivant la teneur présumée, et sur chaque 0,5 décigr. de métal on verse 5 c.c. de la solution de sulfate de cuivre, dans laquelle on projette de temps en temps quelques petits cristaux de sel, pour aider à la séparation du carbone.

L'appareil mesureur est rempli d'eau, grâce au flacon de niveau, et celui d'absorption, d'une solution de potasse caustique.

On ajoute à la solution cuivrique, pour 0,001 de carbone supposé, 2 gr. d'acide chromique cristallisé, et on fait couler par l'entonnoir placé sur le ballon d'attaque 100 gram. d'acide sulfurique concentré, et 20 gram. d'eau distillée; puis on conduit l'opération de la manière habituelle. On mesure le volume total des gaz, et on en retranche tout ce qui n'est pas absorbé par la potasse; la différence donne l'acide carbonique total.

L'eau suffit amplement pour cette opération, mais on peut, pour plus d'exactitude, la remplacer par le mercure.

7° MÉTHODE ÉLECTROLYTIQUE DE WEYL. — Lorsque le fer est difficile à diviser, on emploie pour la séparation le pro-

cédé de Weyl. Si l'on dissout le fer par voie électrolytique dans l'acide chlorhydrique, en le prenant comme électrode positive, une quantité d'hydrogène équivalente au fer se sépare sur l'électrode négative. Si le courant galvanique est faible, il ne se dissout que du protochlorure, et le carbone se sépare. La formation du perchlorure, qui a pour conséquence une perte et un dépôt de carbone sur l'électrode négative, doit donc être évitée ; on reconnaît qu'il en est ainsi à la couleur jaune des stries liquides qui descendent du morceau de fer. En pareil cas, il faut diminuer l'intensité du courant, en éloignant les deux électrodes.

On emploie pour la décomposition le courant d'un élément de Bunsen. On fixe le morceau de fer pesé au fil du pôle positif, à l'aide d'un fil de platine ou d'une pince munie de trois pointes de platine, et l'on plonge le fer dans un cylindre en verre rempli d'acide chlorhydrique étendu, et fermé inférieurement avec du papier parchemin, ou une vessie animale. Enfin le cylindre plonge dans un vase contenant de l'acide chlorhydrique. Il faut faire en sorte que l'acide entourant le cylindre soit à la même hauteur que le liquide contenu dans ce dernier, et que le platine qui sert à fixer le fer ne plonge pas dans l'acide. Dans ce dernier cas, le charbon séparé, déposé entre le platine et le fer, interromprait le courant, ce que l'on reconnaîtrait à la cessation du dégagement d'hydrogène au pôle négatif. On prend une lame de platine dont la grosseur doit être proportionnelle à la grosseur du fer à décomposer. La lame de platine est fixée de la même manière que le fer au fil du pôle négatif, et plongée dans l'acide chlorhydrique en même temps que le métal à analyser. La dissolution du fer commence aussitôt, et lorsque, au bout de plusieurs heures, il s'est dissout une quantité suffisante de fer, on pèse le reste après en avoir séparé le charbon, et l'avoir parfaitement séché. On rassemble le charbon

dans une nacelle, et on procède comme il sera dit plus bas, à propos du dosage au chlore.

Le carbone est brûlé d'abord dans un courant d'air sec, puis dans un courant d'oxygène, et les deux pesées successives du tube à potasse donnent le carbone combiné et le carbone graphitique. Le premier de ces deux résultats trouvés paraît devoir être toujours trop fort, à cause de la présence de l'acide chlorhydrique énergiquement retenu par le charbon.

CHAPITRE II

MÉTHODES DE DOSAGE DU SOUFRE

1° DOSAGE DU SOUFRE DANS LES PRODUITS SIDÉRURGIQUES PAR CARNOT ET GOUTAL (1). — Les auteurs ont voulu, en publiant les résultats ci-dessous, comparer avec leur méthode, publiée en 1897, quelques autres assez souvent employées.

Rappelons que ces auteurs conduisent l'attaque du métal, comme pour le dosage du carbone, par la solution de chlorure de cuivre et de potassium, très faiblement acidifiée, constamment agitée, et préservée de l'oxydation par un courant lent d'acide carbonique, et en présence d'une feuille de platine. Le soufre, resté tout entier dans le résidu insoluble, est oxydé par l'acide chlorhydrique bromé et précipité à l'état de sulfate de baryte.

Les chiffres donnés dans leur tableau ont été obtenus en traitant, par quatre méthodes différentes, diverses variétés de fontes et d'aciers : 1° L'attaque directe par l'eau régale, suivie de la précipitation par le chlorure de baryum. Cette méthode a été critiquée par certains chimistes, comme occasionnant une perte sensible en soufre entraîné avec les produits gazeux dégagés pendant l'attaque ; 2° l'oxydation directe par l'acide azotique, en présence de brome et de chlorate de potasse, suivant la méthode d'Arnold, modifiée par Campredon ; 3° l'attaque par l'acide chlorhydrique, le passage du

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1899, p. 109.

gaz avec l'acide carbonique et l'hydrogène dans un tube de porcelaine, chauffé au rouge, le barbotage dans une solution d'acétate de zinc, et le dosage du sulfure formé par des solutions titrées d'iode et d'hyposulfite de sodium (procédé Rollet-Campredon); 4° le traitement par le chlorure double de cuivre et de potassium, avec oxydation ultérieure du résidu sulfuré et dosage de l'acide sulfurique, comme nous venons d'indiquer.

	EAU RÉGALE	PROCÉDÉ ARNOLD	PROCÉDÉ CAMPREDON	Cu Cl ² 2 K Cl
Fonte grise.....	0.115	0.126	0.126	0.129
— blanche.....	0.220	0.231	0.230	0.232
— manganésée.	»	0.032	0.034	0.034
— très phosphoreuse.....	0.024	0.029	0.030	0.030
— avec 1.60 % de cuivre....	0.134	0.142	0.146	0.147
Acier avec 1.42 % de cuivre....	»	0.021	0.022	0.024
— 4.65 % de nickel.	0.016	0.025	0.024	0.027
— 4.80 % de chrome....	0.081	0.092	0.089	0.094
— 5.60 % de tungstène..	»	0.011	0.012	0.014
— Martin.	0.055	0.062	0.064	0.065

De ces essais les auteurs arrivent à conclure que, dans le procédé Rollet-Campredon, le nickel, le chrome, le tungstène et même le cuivre, en petite quantité, ne nuisent pas sensiblement à l'exactitude du dosage du soufre. Le sulfure de cuivre insoluble dans ce mélange d'acide sulfurique et chlorhydrique étendus, s'attaque bien, lorsqu'il se trouve en présence d'un grand excès de fer.

Au lieu de faire l'oxydation du résidu sulfuré par voie humide,

les auteurs se sont demandés s'il ne serait pas préférable d'opérer par voie sèche, soit en fondant du nitre, soit en brûlant par un courant d'oxygène ou d'air pur, traversant ensuite une colonne de soude, comme l'on fait Berthelot et André pour la recherche du soufre dans les terres végétales. Mais il ne leur est jamais arrivé jusqu'ici de trouver des composés sulfurés organiques résistants à l'action de l'acide chlorhydrique et du brome.

2° DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU SOUFRE DANS LA FONTE ET L'ACIER PAR L'ACIDE ARSÉNIEUX, PROCÉDÉ DE M. J. THILL (1). Cette méthode repose sur la réaction bien connue :



Pour transformer en sulfure d'arsenic une molécule d'acide arsénieux, il faut trois molécules d'hydrogène sulfuré. Un c. c. d'une solution d'acide arsénieux N/10 correspond à 0,002556 de H_2S ou à 0,0024045 de soufre. Pratiquement on opère comme dans la méthode où on transforme le soufre en hydrogène sulfuré, et on emploie de préférence l'appareil de Franke. On a soin de n'ajouter l'acide chlorhydrique que très lentement, pour empêcher un dégagement tumultueux, qui rendrait difficile l'absorption du gaz par le réactif. Après dissolution complète du métal, on fait passer pendant dix minutes de l'acide carbonique dans l'appareil, pour chasser les dernières traces d'hydrogène sulfuré. Le réactif destiné à absorber le gaz est constitué par un mélange de 25 c. c. d'une solution N/10 d'acide arsénieux avec 50 c. c. d'une solution saturée à froid de bicarbonate de soude. Cette opération étant terminée, on acidule par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on complète à 500 c. c., et on filtre dans un flacon bien sec. On pré-

(1) *Zeits. f. analyt. Chem.* 1899. p. 342.

lève 100 c. c. de la solution à laquelle on ajoute de l'empois d'amidon, on alcalinise par du carbonate d'ammoniaque, et on titre par une solution d'iode N/50 jusqu'à coloration bleue.

3° SUR LES CAUSES D'ERREUR QUE PRÉSENTE LA MÉTHODE DITE DE « DÉGAGEMENT » POUR LE DOSAGE DU SOUFRE DANS LES FONTES PAR M. FRANCIS C. PHILLIPS (1). — Dans l'attaque du métal par l'acide, on suppose que tout le soufre qu'il peut contenir se combine à l'hydrogène et se dégage sous forme d'acide sulfhydrique.

L'hydrogène impur, provenant de l'attaque, et entraînant H^2S , est dirigé dans une solution absorbante convenable, et le soufre est finalement dosé, soit à l'état de sulfate de baryte, soit par un titrage volumétrique.

Frésenius, Von Reis, de Blair, Dudley recommandent d'employer l'acide dilué.

Comme liquide absorbant, les uns emploient une solution alcaline d'acétate de plomb, d'autres une solution ammoniacale de chlorure de cadmium.

Pour chasser toute trace d'acide sulfhydrique que pourrait retenir le chlorure ferreux, on emploie généralement un courant d'acide carbonique; de Blair a recours à l'hydrogène, Dudley prétend qu'aucun de ces gaz n'a le moindre avantage sur l'air atmosphérique.

Dans la plupart des fonderies, on a reconnu que la méthode dite par dégagement donne des résultats trop faibles, surtout avec les fontes, riches en carbone combiné. Dans les cas où l'on veut des résultats absolument exacts, on emploie la méthode à l'eau égale.

On a essayé d'expliquer ces différences, en disant que le

(1) *The Journal of the american chemical Society*, vol. XVII, n° 11.

soufre existe dans le fer sous plusieurs états, et qu'une partie de ce soufre est transformé en acide sulfhydrique, tandis que l'autre ne l'est pas et reste à l'état passif dans le résidu.

Cette hypothèse est difficile à admettre, il n'a jamais semblé nécessaire, pour expliquer les transformations chimiques, subies par les éléments d'une combinaison, de supposer que les atomes de carbone, d'hydrogène, ou de soufre, existent dans le composé, sous deux états différents de ceux que nous lui connaissons dans d'autres composés. Des six atomes d'hydrogène que renferme la molécule d'alcool éthylique, il en est un qui diffère des autres au point de vue de son rôle vis-à-vis des agents oxydants, personne n'admet cependant l'existence dans l'alcool de l'hydrogène sous deux états allotropiques différents. C'est bien plutôt le mode de liaison des atomes que l'allotropie qui détermine les réactions. Le fait qu'une portion seulement du soufre de la fonte se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré, laisse supposer plutôt, que, dans cette fonte, les atomes de soufre ne sont pas liés au fer d'une façon unique.

L'auteur a institué une série d'expériences pour élucider ce fait. Il a remarqué, que, pendant qu'une partie du soufre se dégage à l'état d'hydrogène sulfuré, il se forme un composé huileux, jaunâtre, qu'il a recueilli et analysé (méthode d'oxydation par le brome).

Ce liquide, placé dans une nacelle de platine, et brûlé dans un courant de protoxyde d'azote, a donné des gaz qui, recueillis dans l'eau bromée, à la façon ordinaire, ont donné un précipité par le chlorure de baryum ; le liquide huileux renfermait du soufre.

L'oxydation de ce liquide par l'acide nitrique n'a pu être obtenu, même à 100°; mais évaporé à siccité en présence de nitrate de baryte, et chauffé au rouge, on a pu obtenir un précipité de sulfate de baryte. Le fait qu'il ne s'était pas formé

de précipité par simple évaporation avec l'acide nitrique concentré, mais qu'il s'en était formé après calcination du résidu évaporé, et traitement par l'eau, indique comme possible la présence d'un éther sulfuré du type $(CH^3)_2S$.

Mais ce liquide jaunâtre n'est pas un composé sulfureux pur. Chauffé avec de la potasse alcoolique, les gaz qui se dégagent donnent la réaction caractéristique de l'acétylène (solution ammoniacale de Cu^2Cl^2), c'est principalement du bibromure d'éthylène qui, par KOH alcoolique, a donné l'acétylène.

L'action dissolvante du chloroforme a permis, en outre, de retrouver ce liquide jaunâtre, et dans le résidu siliceux, et dans la solution de chlorure ferreux.

Si les gaz sont recueillis dans l'acétate de plomb, outre le dépôt de sulfure, la liqueur renferme un précipité jaune floconneux, soluble par agitation dans le liquide alcalin. La solution séparée du sulfure de plomb par décantation, fut légèrement acidulée et chauffée. Le gaz dégagé donna les réactions suivantes :

Avec une solution ammoniacale de chlorure cuivreux : précipité blanc floconneux ;

Avec une solution de chlorure de palladium : précipité couleur cannelle ;

Avec une solution de chlorure de platine : précipité brun jaunâtre ;

Avec une solution de nitrate d'argent ammoniacal : précipité jaune pâle.

Ces réactions indiquaient la présence du mercaptan.

L'auteur soumit du reste à l'analyse le précipité obtenu au moyen du nitrate d'argent, additionné d'un excès d'acétate de soude :

	Trouvé	Calculé pour le mercaptide
Argent . . .	69,40 pour 100	69,63 pour 100
Soufre . . .	20,54 —	20,68 —

Le gaz provenant de l'attaque du métal renfermait donc du sulfhydrate de méthyle.

Les gaz provenant de l'attaque du métal, dirigés dans une solution alcoolique de bichlorure de mercure, produisent aussi une petite quantité de précipité blanc, partiellement soluble à chaud. Après avoir refroidi de nouveau la solution, l'auteur a obtenu des cristaux transparents incolores. La forme de ces cristaux, examinés au microscope, rappelait celle du composé $(\text{CH}_3)_2\text{SHgCl}^2$ que l'on obtient en traitant le sulfure de méthyle par une solution de chlorure mercurique.

Le précipité obtenu par le chlorure mercurique, puis par le chlorure de palladium, démontre que le gaz formé pendant l'attaque de la fonte, renferme du sulfure de méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{S}$.

En résumé, toutes les fois qu'on applique la méthode de dégagement au dosage du soufre dans le fer, il y a lieu de tenir compte des composés organiques sulfurés qui peuvent prendre naissance. Le seul moyen de corriger le procédé par dégagement, de façon à le rendre comparable avec la méthode si précise à l'eau régale, est le suivant.

La fonte est traitée par l'acide chlorhydrique à 1,12 de densité, dans une fiole que traverse un courant de CO^2 . Les gaz, résultant de l'attaque, sont dirigés à travers un tube de porcelaine, chauffé au rouge sombre. Dans ce tube est disposée une lame de platine de 20 centimètres de long environ, de façon à ce que tout liquide, distillant du tube à dégagement, ne tombe pas sur les parois du tube dont il pourrait amener la rupture. La solution de chlorure ferreux est portée à l'ébullition, jusqu'à disparition complète de toute trace des produits huileux, qui adhèrent aux parois internes de la fiole, et sont entraînées par la distillation. Comme liquide absorbant, on emploie l'eau bromée, acidulée par l'acide chlorhydrique. De là, les gaz sont dirigés au fond d'une fiole de huit litres, contenant un peu de la même solution bromée. L'emploi de cette seconde fiole est

absolument indispensable pour assurer l'absorption de tout l'acide sulfurique. Finalement, le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryte.

Voici les résultats comparatifs obtenus par trois méthodes différentes, en opérant de préférence sur des fontes riches en soufre.

FONTE A			FONTE B		
MÉTHODE de dégagement	MÉTHODE de dégagement modifiée	MÉTHODE à l'eau régale	MÉTHODE de dégagement	MÉTHODE de dégagement modifiée	MÉTHODE à l'eau régale
Soufre p. 100	Soufre p. 100	Soufre p. 100	Soufre p. 100	Soufre p. 100	Soufre p. 100
0.059	0.096	0.101	0.100	0.183	0.173
0.046	0.095	0.098	0.101	0.178	0.070
0.050	0.104	0.096	0.0807	0.175	0.168
0.054	0.104	0.099	0.099	0.181	0.170
0.055	0.099	0.100	0.092	0.177	0.174
»	0.100	0.102	0.094	0.188	0.171
»	0.092	0.102	»	»	»
»	0.098	0.104	»	»	»
»	0.104	»	»	»	»
»	0.105	»	»	»	»
Moyen. 0.062	0.099	0.100	Moyen. 0.094	0.180	0.171

4° SUR LES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DOSAGE DU SOUFRE DANS LE FER, PAR BABBIT (1). — L'auteur a décrit récem-

(1) *Journal of analytical and applied Chemistry*, vol. VI, p. 301.

ment une méthode pour doser le soufre dans le fer et l'acier, qui, paraît-il, serait due à Wiborg, et qui consiste à faire dégager le soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, puis à l'absorber par une solution de cadmium.

Treadwel préfère absorber l'hydrogène sulfuré par une solution ammoniacale de chlorure de cadmium. L'opération terminée, la solution est fortement acidulée par l'acide chlorhydrique et finalement titrée à l'iode.

W. Schindler fait remarquer que, d'après Meineke, la totalité du soufre passe à l'état d'acide sulfhydrique, quand on attaque le fer par l'acide concentré, tandis que Hattensaur, après Frésenius, est arrivé à des conclusions absolument opposées.

D'après l'auteur, c'est au juste milieu qu'il faudrait s'arrêter, et l'on obtiendrait de bons résultats en employant un acide suffisamment concentré, l'acide faible donnant des résultats peu précis.

A. Schneider discute la théorie de Jannasch et Richards, relative au passage des sels de fer dans le précipité du sulfate de baryte. Les auteurs admettent la formation d'un sulfate double de fer et de baryte, mais, d'après Schneider, ce serait le cas d'une « solution solide » dans le sens que Van T' Hoff attache à ce terme. La proportion de fer entraîné serait de 1,24 pour 100 en moyenne.

D'après H.-L. Payne (1), la méthode la plus commode serait la transformation en hydrogène sulfuré, avec titrage iodométrique.

Williams (2) emploie l'acide chlorhydrique chaud, grâce auquel il laisse moins de soufre dans le résidu, mais obtient toujours des résultats inférieurs à ceux que donne l'eau

(1) *Journal of analytical and applied Chemistry*, vol. VI, p. 481.

(2) Mémoire présenté à la Section de Chimie de l'Engineers' Club of Western Pennsylvania, 22 nov. 1892.

régale, si l'on a soin de fondre avec du carbonate de soude le premier précipité de sulfate de baryte.

La Crane Iron Company (1) ouvrit, il y a quelques années, un concours entre tous les chimistes d'Allemagne et des États-Unis pour le dosage du soufre dans le fer. Voici les résultats obtenus :

MÉTHODES	SOUFRE TROUVÉ pour 100
Eau régale.....	0.005
— et laissant déposer SO^4Ba pendant 24 heures...	0.012
Eau régale.....	0.012
— neutralisé par NH^3 et dépôt de SO^4Ba pendant 24 heures.....	0.013
Eau régale.....	0.021
—	0.024
Absorption, oxydation par brome et pesée du SO^4Ba	0.008
— — — et titrage à l'iode.....	0.009
Absorption dans CdCl_2 et titrage à l'iode.....	0.013
— — — —	0.015
— — — —	0.015
— — — —	0.017
— — — —	0.020
Absorption dans SO^4Cd — —	0.020
— — NaOH — —	0.022
Absorption dans solut. alcaline $(\text{NO}^3)^2\text{Pb}$ et pesée SO^4Ba ...	0.011
— — de permanganate — — ...	0.013
— — — — — ...	0.013
— — — — — ...	0.017

(1) *Journal of analytical and applied Chemistry*, vol. VI, pp. 318-320.

Les résultats varient de 0,005 à 0,024 pour 100. Mais il est facile de voir qu'aucune de ces méthodes ne présente d'avantages marqués sur les autres. Les écarts les plus considérables sont observés dans la méthode à l'eau régale. En supposant que les réactifs employés dans cette méthode soient rigoureusement purs, les causes d'erreur sont les suivantes :

a) Évaporation trop prolongée avant de séparer la silice et le graphite. Il se forme dans ce cas des sels basiques de fer, qui retiennent une certaine quantité de soufre et ne se dissolvent pas dans l'eau acidulée.

b) Précipitation du sulfate de baryte dans une solution trop acide. Cette acidité retarde la formation du précipité, et les résultats obtenus sont trop faibles, à moins qu'on n'abandonne à un repos de douze heures au moins.

c) La précipitation du sulfate de baryte dans un milieu trop peu acide; dans ce cas une portion du fer est précipitée avec le sulfate de baryte.

Ces difficultés peuvent d'ailleurs être évitées avec la plus grande facilité. Il suffit en effet de ne pas évaporer à moins de 10 c. c. et de neutraliser la majeure partie de l'acide libre au moyen de l'ammoniaque, avant d'effectuer la précipitation, le sel de baryte étant à peu près insoluble dans le sel ammoniacal.

CHAPITRE III

MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ARSENIC ET DU PHOSPHORE

1° DOSAGE DE L'ARSENIC DANS LES FONTES, ACIERS ET MINÉRAIS DE FER, PAR M. J. E. STEAD (1). — L'arsenic contenu dans la solution distillée est précipité à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, et l'on pèse ce sulfure après dessiccation à 110°. On peut encore l'oxyder par l'acide chlorhydrique bromé, et précipiter l'acide arsénique par la mixture magnésienne.

Cette méthode, bien que très exacte, d'après l'auteur, quand elle est conduite avec beaucoup de soins, a l'inconvénient d'exiger vingt-quatre heures.

L'auteur a constaté, par un grand nombre d'expériences, qu'en conduisant la distillation d'une manière spéciale, on peut obtenir un liquide contenant la totalité de l'arsenic sans traces de fer, en neutralisant, presque exclusivement, l'acide chlorhydrique libre par l'ammoniaque, et achevant la neutralisation au bicarbonate de soude. On peut alors titrer volumétriquement au moyen d'une solution d'iode, en employant l'amidon comme indicateur.

La distillation, en présence du chlorure ferreux, et le titrage à l'iode, furent proposés, je crois, pour la première fois par Emile Fischer, puis repris par Crookes, mais aucun

(1) *The Journal of the Society of chemical Industry*, mai 1896.

des deux ne donne des indications précises sur le mode opératoire. Aussi l'auteur, dans un long mémoire, auquel nous renvoyons, entre dans les moindres détails, et pense avoir amené cette méthode à un degré d'exactitude presque parfait.

D'après l'auteur, cette méthode permet de déterminer l'arsenic à 0,0002 0/0 près.

2° DOSAGE DE L'ARSENIC, PAR E. PATTEN (1). — Cette méthode est basée sur ce fait, que le sulfure d'arsenic, bouilli pendant un temps assez long avec l'eau distillée, se décompose en hydrogène sulfuré qui se dégage, et en acide arsénieux qui se dissout. La liqueur claire, ainsi obtenue, est titrée à l'iode; mais cette décomposition du sulfure d'arsenic exige de six à huit heures.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LA FONTE PAR LES PESÉES, PAR M. G. WADOWYSCHESKY (2). — On pèse 2 grammes de fonte que l'on dissout dans trente centimètres cubes d'acide azotique à 1,2 de densité. Après dissolution complète, on ajoute 50 cent. cubes d'eau et on filtre. La solution est évaporée à 30 cent. cubes et oxydée au permanganate de potasse, acidifiée par l'acide chlorhydrique, puis neutralisée après refroidissement par l'ammoniaque.

On chauffe la liqueur à 60° et on y ajoute de la solution acide de molybdate, et on maintient un quart d'heure dans un endroit chaud. Le précipité obtenu doit être filtré, lavé avec une solution de nitrate d'ammoniaque à 10 pour 100, et finalement dissous dans l'ammoniaque. La solution ammoniacale est neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis addi-

(1) *Moniteur scientifique*, octobre 1894.

(2) *Chem. Zeit. Rep.* 1897, page 324.

tionnée de quelques centimètres cubes de solution magnésienne et d'un excès d'ammoniaque. On couvre le vase à précipiter, et on le place un quart d'heure dans de la glace, en agitant pendant cinq minutes. Au bout de ce temps, le précipité est filtré, convenablement lavé, et puis calciné dans un creuset de platine et pesé.

Ce procédé, quoique très rapide, donne de très bons résultats, et le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien est toujours d'un poids supérieur à celui obtenu après vingt-quatre heures de repos, selon la méthode ordinaire.

CHAPITRE IV

MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE DES MÉTAUX PAR LE CHLORE

ANALYSE INDUSTRIELLE PAR LE CHLORE D'UN MÉTAL, LE FER ÉTANT PRIS COMME TYPE. — Le fer, la fonte ou l'acier sont attaqués à une douce chaleur par le chlore à l'état gazeux, qui transforme en chlorure le métal, ainsi que les métalloïdes qui l'accompagnent, sauf le carbone. Si, dans cette attaque, la séparation du carbone est fort nette, elle ne permet pas de séparer aussi facilement le phosphore, car le sesquichlorure de fer forme avec le perchlorure de phosphore une combinaison moins volatile que les composants, ce qui rend impossible toute tentative pour éliminer le chlorure de fer par la chaleur seule. Il faut alors faire passer les chlorures volatilisés sur du chlorure de potassium chauffé vers 300 à 400 degrés, qui retient tout le perchlorure de fer, alors même que la température s'élèverait ensuite au rouge sombre, tandis que le chlorure de phosphore est mis en liberté. Comme les autres chlorures, produits par l'attaque des métalloïdes, ne réagissent pas sur le sel employé, on arrive ainsi à séparer tout le sel de fer du phosphore. On peut, par ce procédé, séparer, d'un côté, le charbon et les scories intercalées, d'un autre, le fer retenu à l'état de chlorure double de potassium et des esquioxyde de fer, et, d'autre part, les chlorures volatils des métalloïdes : soufre, silicium, phosphore et arsenic.

Description de l'appareil. — La pièce principale est un

tube en verre vert, d'environ sept millimètres de diamètre. Le chlorure de potassium, parfaitement pur et sec, concassé assez finement, et légèrement tassé, est maintenu par deux tampons d'amiante. On emploie environ dix grammes de sel pour un gramme de métal. Dans l'ampoule qui termine le tube, on met quelques centimètres cubes d'eau distillée, dans laquelle viendront se condenser les chlorures métalloïdiques, et se transformer en acides silicique, sulfurique, phosphorique et arsénique.

Le tube est lui-même placé sur une grille à analyse, chauffée au gaz. Le chlore est produit par un appareil à deux flacons communiquant, l'un renfermant le bioxyde de manganèse, et chauffé au bain-marie vers trente-cinq à quarante degrés, l'autre contenant l'acide chlorhydrique concentré. Le gaz produit se dégage par un large tube incliné de façon à faire retomber dans le vase l'humidité condensée sur les parois, et muni d'un robinet de verre. De là, le gaz se rend dans un tout petit flacon laveur, destiné surtout à servir de témoin du dégagement, puis enfin va se dessécher sur du chlorure de calcium fondu, placé dans une chandelle de Gay-Lussac.

Le chlorure devant être pur, il est indispensable de purger l'appareil producteur : pour cela, on remplit d'acide chlorhydrique le flacon à bioxyde de manganèse, jusqu'à la naissance du tube à dégagement, puis on chauffe le bain-marie. On ouvre le robinet quand le gaz a refoulé tout l'acide dans le flacon ; le dégagement sert en même temps à purger le flacon laveur et l'éprouvette desséchante. On s'assure enfin que le chlore est pur, en le réunissant dans un petit tube et l'absorbant par la potasse.

Pendant que l'on prépare l'appareil à chlore, on introduit dans le long tube à analyse une nacelle de porcelaine contenant un poids connu de la matière à analyser, et on place,

en arrière de la nacelle, un fort tampon d'amiante, destiné à empêcher tout retour en arrière des vapeurs produites. On allume la grille, et l'on fait passer dans l'appareil un courant d'air sec, destiné à chasser toute trace de vapeur d'eau, qui réagirait sur les chlorures des métalloïdes, et les transformerait en acides oxygénés, qui resteraient fixés sur le tube ou sur la potasse du chlorure de potassium. En même temps on chasse avec la flamme d'un bec de Bunsen la buée qui vient se condenser dans la partie effilée, faisant suite au dernier tampon d'amiante.

Marche de l'analyse. — Quand le chlore est prêt, et le tube sec, on éteint le feu sous la nacelle, on introduit dans l'ampoule quelques centimètres cubes d'eau distillée et l'on met son extrémité en relation avec un tube vertical, contenant des fragments de porcelaine imbibés d'eau, et communiquant avec une cheminée d'appel, par un petit flacon laveur, et un tube de verre, on ouvre le robinet de l'appareil à chlore, et ce gaz balaye tout l'air des tubes. Quand l'eau du flacon est jaune, on rallume le gaz sous la nacelle, de façon à produire une chaleur très modérée. L'attaque commence peu après, et on voit voltiger au-dessus du métal une multitude de paillettes brillantes de sesquichlorure de fer, jusqu'au moment où les parois du tube étant plus fortement chauffées, on ne distingue plus qu'une vapeur rouge-orange, qui persiste jusqu'à la fin. Sa disparition indique la fin de la réaction.

Tout le temps que dure l'opération, le chlorure de potassium s'imbibe progressivement, et très lentement, d'un liquide rouge-orange foncé, et on voit une ligne de démarcation parfaite entre le blanc du chlorure alcalin, et le rouge du chlorure double, qui montre combien la fixation du fer est nette.

Quand le métal est riche en phosphore, on voit le perchlorure de phosphore se condenser en croûtes blanches cristalli-

nes dans la partie effilée ; on les fait disparaître en chauffant légèrement avec une lampe à alcool.

On voit aussi des gouttelettes jaunes de chlorure de soufre, d'autres très mobiles de chlorure de silicium. La chaleur de la lampe, chasse ces divers corps dans l'eau, où ils sont transformés en acides oxygénés.

Quand l'attaque est finie, il faut élever la température du chlorure de potassium, de façon à chasser les gouttelettes de chlorure double de fer et de phosphore qui n'ont pas réagi sur le sel de potassium, de façon à les faire arriver sur la partie intacte du chlorure alcalin pour les y détruire. Pour être absolument sûr de ne pas voir réapparaître de traces de perchlorure de phosphore, il faut continuer à chauffer, jusqu'à ce que la partie effilée reste tout à fait nette.

La vitesse d'écoulement du chlore doit être réglée de façon à ce qu'il s'écoule environ une bulle par seconde.

Il est préférable de ne pas porter le métal au rouge, bien que, par suite, l'opération soit un peu plus lente, on évite ainsi la transformation possible d'une partie du produit en oxyde, qui, réduit ensuite par le charbon, fausserait le résultat.

L'opération étant terminée, on laisse le tube se refroidir dans un courant de chlore ; on coupe l'ampoule par un trait de lime, au-dessus de la partie effilée, et on fait écouler le liquide dans une petite capsule. Puis, sans le détacher du tube vertical, on lave les fragments de porcelaine et le tube par deux ou trois affusions d'eau distillée, de façon à obtenir un total de 25 à 30 centimètres cubes. Enfin la silice adhérente aux parois est détachée par un lavage avec une solution chaude de soude caustique du sodium.

Dosage des métalloïdes autres que le carbone. — Le liquide, retiré de l'ampoule, contient du chlore, de l'acide phospho-

rique, de l'acide arsénique, de l'acide sulfurique, de la silice, de la soude ajoutée pour dissoudre la silice. Il y a, en outre, de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition par l'eau des chlorures métalloïdiques.

On commence par exposer le tout à une douce chaleur, de façon à chasser le chlore, et on remplace l'eau évaporée par de l'acide nitrique, qui donne lieu à un dégagement de vapeurs nitrochlorées. On reconnaît que toute trace de chlore ou d'acide chlorhydrique a disparu en traitant par le nitrate d'argent les gouttelettes condensées sur une lamelle de verre, au-dessus de la capsule.

On verse alors dans le liquide une solution concentrée de nitrate d'argent, et on évapore à siccité; le tout est chauffé juste assez pour amener la fusion du produit, de façon à pouvoir le faire couler sur les parois de la capsule. En présence de l'excès de nitrate d'argent en fusion, les acides phosphoriques et arséniques, libres ou combinés à l'alcali, se transforment en sels triargentiques. La présence de la soude ne gêne en rien. On reconnaît que la réaction est terminée quand on ne voit plus de bulles se produire sur le nitrate en fusion.

Il faut conduire l'opération avec prudence, car, si l'on chauffe trop, la silice réagit sur le nitrate et ne reste plus à l'état libre.

La capsule étant refroidie, son contenu est repris par l'eau bouillante, qui dissout le nitrate desoude, le nitrate d'argent en excès, et le sulfate d'argent, tandis qu'il reste dans la capsule la silice, le phosphate et l'arséniate d'argent que l'on sépare par filtration.

Dosage de soufre. — Pour doser le soufre dans cette liqueur, il faut d'abord se débarrasser de l'argent, car le sulfate de baryte entraînerait du sulfate d'argent, qui fausserait

le résultat. On élimine donc l'argent par un chlorure soluble, puis on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, du poids duquel on déduit le soufre contenu dans le métal.

Dosage du phosphore et de l'arsenic. — Le résidu insoluble est repris par l'acide azotique étendu, qui enlève le phosphate et l'arséniate d'argent qui sont ainsi séparés de la silice. En pesant la capsule avant et après, on a par différence le poids de ces deux sels.

Puis, dans la solution nitrique, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, et le poids du chlorure sert à vérifier les résultats de l'analyse. La liqueur filtrée est saturée successivement par l'ammoniaque et par l'acide sulfhydrique, puis acidifiée à chaud par l'acide chlorhydrique; l'arsenic se précipite à l'état de sulfure avec un peu de soufre. La liqueur concentrée à un petit volume et filtrée fournit, d'une part, le sulfure d'arsenic, d'autre part, l'acide phosphorique que l'on transforme, comme ci-dessus, en phosphate triargentique, et que l'on pèse.

Quant au sulfure d'arsenic, on le fait tomber dans un petit vase en verre de Bohême. Les traces qui restent sur le filtre sont dissoutes par quelques gouttes d'ammoniaque, et ajoutées au sulfure décanté; on fait ensuite digérer le tout à chaud dans l'acide nitrique. Le sulfure est complètement oxydé et donne de l'acide arsénique. Le tout est réduit à un très petit volume, repris par de l'eau distillée, et jeté sur un filtre qui retiendra le soufre, tandis que filtrera une solution d'acide arsénique, qui sera de nouveau transformé en arséniate triargentique, séché et pesé.

Dosage du silicium. — Quand nous avons séparé le phosphore et l'arsenic à l'état de sel argentique, la silice est res-

tée sur le filtre. Après avoir soigneusement éliminé les deux sels, le filtre ne contenant plus que la silice est placé dans un petit creuset de platine pour être calciné au rouge. Le résidu est pesé avec toutes les précautions usitées en pareil cas. On connaît ainsi le poids de la silice, correspondant au silicium du métal.

Dosage du carbone. — Le résidu contenu dans la nacelle renferme, outre le carbone, des scories que le chlore n'attaque pas, et un mélange indéterminé de protochlorure et de sesquichlorure de fer, condensé dans le charbon, ainsi que du chlorure de manganèse. On ne peut donc se contenter de la perte de poids par calcination, car une partie des chlorures est volatilisée et l'autre transformée en oxyde. On ne peut non plus songer à éliminer les chlorures par des lavages, bien qu'ils soient solubles dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, parce que le charbon retient de l'acide chlorhydrique, même dans une étuve chauffée à 160 degrés.

On extrait donc du tube, où elle s'est refroidie dans un courant de chlore, la nacelle que l'on porte sur un bain de sable, pour en faire dégager le chlore condensé. On l'introduit ensuite dans un tube en verre peu fusible, de 45 centimètres de longueur environ, contenant de la tournure de cuivre grillée sur une longueur de 15 centimètres, et relié à un tube de chlorure de calcium, suivi d'un tube à boule contenant de la potasse.

Après avoir chauffé l'oxyde de cuivre au rouge, on fait passer de l'air sec et dépouillé d'acide carbonique sur la nacelle chauffée au rouge très sombre. Le carbone combiné brûle complètement, sans que le graphite soit attaqué. Cette combustion achevée, on pèse le tube à potasse, puis on le remet en place, et l'on chauffe la nacelle au rouge vif dans un courant d'oxygène. Le graphite brûle alors, et, en pesant de nouveau l'acide carbonique formé, on a le poids du graphite.

CHAPITRE V

NOUVELLE MÉTHODE GÉNÉRALE D'ANALYSE DES MÉTAUX PAR L'ACIDE CHLORIQUE

Description de l'appareil. — L'appareil se compose d'une fiole à fond plat (A), de 200 centimètres cubes environ de capacité, dans laquelle se fait l'attaque du métal, et fermée par un bouchon à trois trous. Dans l'un des orifices on introduit un tube coudé (B), à robinet en verre, plongeant jusqu'à la partie inférieure du ballon. C'est par ce tube qu'arrivera l'air privé d'acide carbonique, destiné avant et après l'opération à purger l'appareil de toute trace de CO^2 . Par la seconde ouverture, on introduit un tube droit à entonnoir (C), qui porte aussi, à sa partie supérieure, un robinet en verre. Ce tube est destiné à permettre l'introduction de l'acide pendant l'opération ; et, enfin, dans la troisième ouverture se fixe un réfrigérant d'Allihn. Ce condensateur à boule est destiné à ramener dans la fiole l'acide chlorique entraîné pendant l'ébullition ; il est, du reste, tout le temps que dure l'opération, refroidi par un courant continu d'eau froide. Le tout, convenablement fixé par des supports à pinces, est placé sur un bec de Bunsen courbé, qui permet de ne pas donner une trop grande hauteur à l'appareil. L'acide carbonique qui se dégage du réfrigérant d'Allihn est conduit dans deux petits tubes en U, renfermant des cristaux de sulfate ferreux, destiné à arrêter la majeure partie des produits chlorés. L'on voit, en effet, à mesure que l'opération s'avance, ces cristaux se recouvrir d'une couche

brunâtre, qui indique le passage du sel à l'état de sel ferrique. De là, le gaz passe dans une solution de sucrate de chaux, parfaitement limpide. Nous avons donné la préférence à cette solution, que l'on peut toutefois, sans inconvénient, remplacer par de l'eau de baryte, parce qu'elle est moins sensible à l'acide carbonique de l'air. La solution de sucrate de chaux est placée dans un tube de Will et Waretrapp, qui a l'avantage de permettre la rentrée de l'air sans qu'il y ait absorption. Le premier tube est suivi d'un second, absolument semblable, destiné à arrêter toute trace d'acide carbonique, au cas où le dégagement serait trop rapide. En réalité, le second tube est toujours resté parfaitement limpide, et il ne nous a servi que comme tube témoin. Enfin, pour le cas où il y aurait absorption, au moment, par exemple, de l'addition d'une nouvelle quantité d'acide, l'appareil est terminé par un tube de Liebig, renfermant une solution de potasse caustique, de façon à retenir l'acide carbonique de l'air qui rentre.

D'autre part, nous avons disposé sur un autre petit support un ensemble de flacons destinés à purger l'appareil par de l'air privé d'acide carbonique : deux tubes remplis de potasse caustique, en avant un laveur de Cloëz à acide sulfurique, et de l'autre côté un second laveur à potasse. Le laveur à acide sulfurique arrêtant la vapeur d'eau contenue dans l'air atmosphérique, permet aux tubes à potasse de servir très longtemps. On met en communication le tube à robinet B de l'appareil avec le laveur à potasse, et l'autre extrémité est reliée soit à une trompe soufflante, soit à une poire à jet continue de Richardson.

Ainsi disposé, l'appareil est prêt à fonctionner.

Marche de l'opération. — Les réactifs employés sont de l'acide chlorique, que nous avons d'abord préparé par la double décomposition du chlorate de baryum, par l'acide sulfurique

chimiquement purs, en ayant toujours soin de laisser un léger excès de chlorate. Nous étions ainsi absolument certains de ne pas avoir d'acide sulfurique dans notre réactif. Plus tard, nous nous sommes servi de l'acide chlorique que les fabricants de produits chimiques nous livrent parfaitement pur.

L'acide que nous avons employé avait pour densité 1020, ce qui correspond sensiblement à l'acide $\text{ClO}^3\text{H}, 11\text{H}^2\text{O}$

$$\text{ClO}^3\text{H}, 11\text{H}^2\text{O} = 282,5$$

	Calculé	Trouvé
Acide anhydre	29,91	29,89

Ayant constaté, d'autre part, qu'une petite quantité d'acide nitrique facilitait dans certains cas, la dissolution, nous nous sommes arrêté au mélange suivant :

Acide chlorique de densité . . .	1020	8 vol.
Acide azotique de densité . . .	1334	2 vol.

Dans le ballon A, nous avons introduit un poids déterminé du métal à analyser, puis versé dessus environ 40 centimètres cubes d'eau distillée. Cette addition a été reconnue nécessaire, pour dissoudre des croûtes cristallines, qui se produisent quelquefois, notamment avec le zinc. Cela fait, la fiole étant bouchée, le réfrigérant est mis en communication avec les tubes en U, le robinet du tube C est fermé, et par B on chasse toute trace d'acide carbonique. Le robinet B étant fermé, on relie l'appareil aux tubes à sucrate de chaux et à potasse, et par l'entonnoir C on introduit dans l'appareil 10 centimètres cubes du mélange acide. Il faut avoir soin d'ouvrir doucement le robinet, et de le refermer avant l'écoulement complet du liquide, de façon à éviter toute rentrée d'air. On rince l'entonnoir avec une petite quantité d'eau distillée, que l'on introduit de la même façon. Cela fait, pour faciliter l'attaque, on allume le

bec de Bunsen placé au-dessous de la fiole, et on le modère de façon à entretenir une très légère ébullition. Un bon moyen pour régler la marche de l'opération, est de suivre attentivement, pendant un moment, ce qui se passe dans le réfrigérant ; les produits chlorés jaunes ne doivent colorer que très faiblement la boule supérieure du réfrigérant. Dans ces conditions, la condensation de l'acide et de l'eau distillé est très régulière, grâce au courant d'eau froide qui parcourt le récipient de bas en haut. Lorsqu'on s'est assuré qu'il en est ainsi, depuis quelques minutes, on peut abandonner l'appareil à lui-même, sans plus avoir à s'en occuper.

Dès le début de l'opération, l'élévation de température dilate l'air contenu dans le ballon, la dénivellation qui se produit dans les tubes d'absorption, indique qu'il n'y a pas de fuite ; puis, au fur et à mesure que se produit la dissolution, l'air est chassé et, une fois ce résultat obtenu, tous les gaz qui se dégagent, sont absorbés, sans qu'une seule bulle s'échappe hors des tubes à sucrate de chaux.

Pendant ce temps on voit les tubes à sulfate de fer se colorer d'autant plus rapidement par l'action des produits chlorés que l'ébullition est plus rapide, et le premier tube à sucrate de chaux se trouble par l'acide carbonique produit, qui forme du carbonate de chaux insoluble. Comme nous l'avons dit dès le début, le sulfate ferreux n'arrête pas tous les produits chlorés, car l'action de ces derniers se manifeste aussi très nettement sur le tournesol qui nous a servi à colorer la solution de sucrate de chaux. L'impossibilité d'arrêter tous les produits chlorés nous a empêché de pouvoir doser l'acide carbonique formé par l'augmentation de poids de tube absorbant.

Quand l'opération est terminée, on met le tube B en communication avec la soufflerie, on ouvre le robinet, on éteint le gaz, et on balaye l'appareil, jusqu'à refroidissement complet, par

de l'air privé d'acide carbonique, de façon à entraîner hors du ballon tous les produits gazeux de la réaction.

Notre analyse se trouve maintenant subdivisée en trois parties que nous allons décrire successivement :

1° Analyse du résidu insoluble ;

2° Dosage de l'acide carbonique dans le carbonate de chaux formé ;

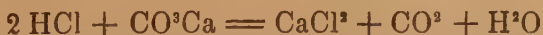
3° Séparation et dosage des métaux et des acides contenus dans la liqueur.

1° TRAITEMENT DU RÉSIDU. — Sur un entonnoir à filtration rapide de Joulie, on dispose deux petits filtres parfaitement équilibrés, placés l'un dans l'autre, lavés à l'acide chlorhydrique, séchés parfaitement et laissant un poids constant de cendres. Le contenu de la fiole est versé sur le filtre, et par des lavages successifs à l'eau distillée, on a soin de faire tomber tout le résidu insoluble. Les lavages sont continués jusqu'à ce qu'une goutte de filtratum, chauffé sur une lame de platine, s'évapore sans résidu aucun. La liqueur filtrée qui doit nous servir à doser les métaux, et les acides sulfurique, phosphorique et arsénique est mise de côté pour être traitée, comme il sera dit au paragraphe 3.

Le résidu resté sur le filtre contient le silicium à l'état de silice, et le graphite, s'il y en a. Le tout séché à l'étuve à 120°, jusqu'à poids constant, est mis à refroidir sous une cloche à acide sulfurique. La somme des poids marqués, nécessaire pour rétablir l'équilibre entre les deux filtres, indique le poids de la silice et du graphite : soit P ce poids. Le tout est incinéré fortement dans une capsule de platine, puis refroidi sur l'acide sulfurique et pesé. Après avoir retranché le poids des cendres du filtre, on obtient le poids de la silice qui permet de calculer le silicium. D'autre part $P - P'$ donne le poids du graphite.

2° DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS LE CARBONATE DE CHAUX. — Sur un petit filtre, placé lui-même sur un entonnoir de Joulie, on verse le contenu du ou des tubes Will et Warentrapp, suivant que le précipité s'est formé dans un seul ou dans les deux tubes. Le récipient est rincé à l'eau distillée, et cette eau sert à laver le précipité recueilli sur le filtre. Les lavages sont continués jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donne plus rien par l'oxalate d'ammoniaque. On n'a pas besoin de se préoccuper de détacher les petites parcelles de carbonate de chaux, adhérents aux tubes de Will, car, après avoir fini les lavages, on y verse dix centimètres cubes, exactement mesurés, d'acide chlorhydrique centi-normal. Cet acide dissout parfaitement toute trace de précipité. D'autre part, le filtre et son contenu sont mis dans un petit becherglass, sur lequel on verse l'acide ayant servi à laver le tube. Les lavages sont répétés cinq à six fois avec de l'eau distillée, de façon à entraîner toute trace d'acide. On ajoute encore 15 centimètres cubes d'acide centi-normal, et l'on maintient le tout à une température de 35 à 40°, pendant un quart d'heure environ, de façon à ce que la dissolution du carbonate soit parfaite. Puis l'on ajoute un peu de phénol phtaléine, qui ne doit pas colorer la liqueur, et l'on titre à la soude caustique centi-normale. Nous avons eu soin, par un essai préliminaire, de nous assurer que la liqueur centi-normale d'acide chlorhydrique exposée à 50° degrés pendant une demi-heure, ne change pas de titre.

Le nombre de centimètres cubes de liqueur de soude employés indique par différence la quantité d'acide décomposé par le carbonate de chaux, et par suite la quantité de CO^2 et de carbone contenu dans l'essai en se rapportant à l'équation.



On voit qu'une molécule d'acide chlorhydrique correspond

à une demi-molécule de carbonate de chaux: par suite que 36.5 de HCl correspondent à $\frac{100}{2}$ de CO^3Ca ou à $\frac{12}{2}$ de carbone. Comme d'autre part, un centimètre cube de notre liqueur titrée correspond à 0,000365 de HCl ou à 0,0005 de CO^3Ca ou à 0,00006 de carbone, et que dans un dosage acidimétrique, il est facile d'apprécier le dixième de centimètre cube, lors même que l'on aurait opéré sur 0,25 de métal, et qu'il faudrait multiplier par 400 pour rapporter les résultats à 100 parties, l'erreur d'analyse serait peu appréciable.

3° TRAITEMENT DE LA SOLUTION CHLORIQUE. — La solution portée à 100 centimètres cubes, est divisée en deux parts, l'une réservée à la recherche des métaux, l'autre à celle des acides.

Solution A. — Métaux. — Cette partie de l'analyse étant forcément variable, avec la nature du métal analysé, la marche à suivre sera par conséquent différente suivant le cas. Nous indiquerons plus loin celle que nous avons suivie, à propos des applications que nous avons faites de notre méthode.

Solution B. — Acides. — La moitié de la solution chlorique que nous avons mise de côté pour le dosage des acides est traitée par le carbonate de soude pur, qui précipite tous les métaux. Le précipité est convenablement lavé, et le filtratum porté à un volume connu. Sur 25 c. c. de cette liqueur, acidulée par l'acide chlorhydrique pur, de façon à détruire toute trace de carbonate, et portée à l'ébullition, l'acide sulfurique sera dosé à l'état de sulfate de baryte, avec toutes les précautions d'usage. Du poids du sulfate de baryte, il sera facile de déduire celui du soufre.

La seconde partie de la liqueur que nous avons traitée

par le carbonate de soude sera aussi acidulée par l'acide chlorhydrique, et traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. Dans ces conditions, comme l'indique Chancel, tout l'arsenic sera précipité, il sera donc facile de doser l'arsenic et le phosphore, à l'état d'arséniate et de phosphate ammoniacomagnésien, par exemple.

CHAPITRE VI

MÉTHODES SPÉCIALES EMPLOYÉES POUR L'ANALYSE DE L'ALUMINIUM

1° ANALYSE INDUSTRIELLE DE L'ALUMINIUM , PAR JAMES OTIS HANDY (1). — D'après l'auteur, les aluminiums préparés avec des minerais très purs, présentent la composition suivante :

Aluminium	99 »	99.90	pour 100
Silicium	0.30	0.05	—
Cuivre	0.50	0.00	—
Fer	0.20	0.00	—

Mais il ajoute que l'aluminium commercial titre généralement de 95 à 98 p. 100 de métal pur.

Pour nous, dans les très nombreux essais que nous avons été appelé à faire sur ce métal, soit au cours de ce travail, soit antérieurement, nous n'avons jamais pu rencontrer des produits aussi purs que ceux dont nous parle l'auteur, c'est-à-dire absolument exempts de carbone ; par contre, nous n'avons trouvé le cuivre que très rarement.

Voici la méthode que suit l'auteur pour faire son analyse.

Il se sert d'un liquide formé de :

Acide nitrique de densité	1,45	100 vol.
Acide chlorhydrique —	1,20	300 vol.
Acide sulfurique à 25 %		600 vol.

(1) *Industries and Iron*, vol. XXI., n° 1239-1240-1241.

Le mélange, par sa nature oxydante, a pour effet, dit-il, d'éviter les pertes de silicium à l'état d'hydrure. Quant à l'acide sulfurique, il permet de déshydrater rapidement la silice qui prend naissance.

Dosage du silicium, du fer et du cuivre. — On attaque un gramme de limaille d'aluminium par 30 c. c. du mélange acide, dans une capsule en porcelaine. Si la limaille est fine, il est bon de ne pas ajouter tout l'acide à la fois, pour modérer l'attaque, tandis que, vers la fin, il faudra chauffer pour activer la réaction; puis, on continue l'action de la chaleur, jusqu'à l'apparition des premières fumées blanches d'acide sulfurique. Après avoir maintenu cinq minutes cette température, on retire la capsule du feu. Après refroidissement, on ajoute 80 c.c. d'eau distillée et 20 c. c. d'acide sulfurique, et l'on chauffe jusqu'à dissolution de toutes les croûtes de sulfate d'alumine. On ajoute alors un gramme de zinc en poudre (exempt de fer et de cuivre), en ayant soin de ne pas toucher aux parois de la capsule, auquel il adhérerait fortement.

Le tout est maintenu à 70° jusqu'à dissolution du zinc, qui précipite le cuivre, en réduisant le fer. On filtre et on lave à l'eau bouillante. Dans la liqueur filtrée, le fer est titré au permanganate.

Le filtre qui contient le cuivre est lavé par de l'acide nitrique à 15 pour 100, puis par de l'eau distillée, et dans le filtratum le cuivre est dosé par le cyanure de potassium, après avoir ajouté assez de carbonate de soude pour précipiter, puis redissoudre le précipité.

Le résidu, composé de silicium et de silice, est fondu dans un creuset de platine avec un gramme de carbonate de soude pur. Après refroidissement le creuset et son contenu, placés dans une capsule, sont traités par 15 c.c. d'eau distillée et 25 c.c. d'acide sulfurique à 25 pour 100. La dissolution s'ef-

fectue presque instantanément sans dépôt de silice. Le creuset est lavé à l'eau distillée, et le liquide est évaporé jusqu'à l'apparition des fumées blanches d'acide sulfurique, et on prolonge encore le chauffage pendant cinq minutes environ. Après refroidissement, on ajoute 100 c.c. d'eau et on porte à l'ébullition pour désagréger la silice. Le précipité est filtré, lavé, calciné et pesé.

Dosage du silicium graphitique. — On attaque le métal par l'acide chlorhydrique à 33° B. dans une capsule de platine, puis, après dissolution, on ajoute 2 c.c. d'acide fluorhydrique, on agite et on verse le liquide sur un filtre placé dans un entonnoir enduit de paraffine. Après lavage à l'eau, on brûle le résidu dans un creuset de platine, puis on le fond avec du carbonate de soude. Après refroidissement, le produit est traité comme ci-dessus, et la silice calcinée et pesée est calculée en silicium.

Détermination du carbone. — On triture deux grammes d'aluminium en limaille dans un mortier d'agate avec 10 à 15 grammes de bichlorure de mercure, en présence de 15 c.c. d'eau distillée. La réaction s'effectue rapidement, et on obtient un résidu gris très dense. Il faut prolonger la trituration de façon à faire disparaître toute trace d'aluminium métallique. Après évaporation au bain-marie, le résidu sec est chauffé dans un courant d'hydrogène pur, pour chasser les composés mercuriques. Le résidu est ensuite placé dans une nacelle de porcelaine, et l'on conduit le dosage du carbone par combustion, comme dans l'analyse de l'acier. L'acide carbonique est recueilli à l'état de carbonate de baryte, et l'excès de baryte caustique est dosé volumétriquement.

Nous recherchons actuellement, dit l'auteur, une méthode plus générale et plus rapide de dosage du carbone dans l'aluminium du commerce.

Dosage du sodium. — En général, ce métal ne renferme plus de sodium ; mais quelques échantillons en renferment encore 0,20 pour 100 et la présence de cet élément semblerait être la cause des altérations que subit l'aluminium au contact de l'eau. Pour le doser, l'auteur dissout l'aluminium dans l'eau régale, filtre, se débarrasse des métaux en solution par le carbonate de chaux et le carbonate d'ammoniaque chimiquement purs, puis, après acidification par l'acide chlorhydrique, évapore à siccité avec les précautions d'usage, et pèse le chlorure de sodium. Il en déduit le poids du sodium métallique.

2° ANALYSE DE L'ALUMINIUM PAR M. MOISSAN (1). — Pour l'analyse des aluminiums du commerce et leurs alliages, l'auteur indique la marche suivante, les méthodes généralement employées jusqu'à ce jour laissant le plus souvent à désirer. On procède à un premier essai qualitatif, pour déterminer les métaux, cuivre, fer, titane ou autres, que peut contenir le métal à analyser.

Les dosages sont faits ainsi qu'il suit : Soit un aluminium ne contenant pas de cuivre, on en dissout trois grammes dans l'acide chlorhydrique, on filtre, et le résidu insoluble qui peut contenir du fer, du silicium, du carbone, est fondu avec du carbonate de soude, puis repris par HCl étendu. La liqueur obtenue est mélangée avec la première, évaporée au bain-marie, puis desséchée à l'étuve à 125°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées acides. Le résidu est porté à l'ébullition avec un peu d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et, au bout de quelques minutes, on sépare par filtration la silice que l'on calcine et pèse.

La liqueur limpide précédemment obtenue est portée à 500 cent. cubes, et, sur 25 cent. cubes, on dose l'aluminium

(1) *Comptes rendus Acad. sciences*, 9 décembre 1895.

et le fer par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque récemment préparé. Le précipité total, convenablement lavé et séché, est pesé, puis repris par la potasse qui dissout l'alumine en précipitant le fer. Le dosage de ce dernier métal est effectué à l'état d'oxyde (Fe^2O^3) avec les précautions habituelles, et le poids du fer retranché du premier (poids total de Al^2O^3 et Fe^2O^3), donne par différence l'alumine et par suite l'aluminium.

Le sodium est dosé sur 5 grammes de métal que l'on attaque par l'acide nitrique à une douce chaleur dans des fioles coniques. La solution est évaporée au bain de sable, et le résidu est amené à l'état pulvérulent au mortier d'agate. Le tout est chauffé au voisinage du point de fusion des nitrates, jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses aient disparu. On reprend par l'eau bouillante, on décante le liquide, et l'on recommence trois ou quatre fois le lavage de l'alumine. Les eaux de lavage sont évaporées à siccité et le résidu de nouveau repris par l'eau bouillante, pour éliminer la petite quantité d'alumine qui souille encore le sel alcalin. Après évaporation ce résidu est traité deux fois par l'acide chlorhydrique, et chauffé à 300° , pour chasser toute trace d'acide. Finalement le chlore est dosé au nitrate d'argent, on en déduit le poids du sodium métallique.

Le carbone est dosé à l'état d'acide carbonique sur 2 grammes de métal, sous forme de grenaille ou de copeaux, que l'on triture avec 10 ou 15 grammes de bichlorure de mercure, additionnés d'une petite quantité d'eau. Le tout est placé au bain-marie, puis, après évaporation, dans une petite nacelle qui sera chauffée dans un courant d'hydrogène pour éliminer tout le mercure. Finalement on fait arriver un courant d'oxygène sec et bien exempt d'acide carbonique sur le produit chauffé au rouge. L'augmentation de poids du tube à potasse donne le poids du carbone.

Enfin si l'échantillon renfermait du cuivre, mais moins de 6 pour 100, il faudrait le doser par voie électrolytique sur 0,5 décigrammes. L'auteur termine sa communication par l'exposé des résultats de l'analyse d'un aluminium :

Aluminium	98.82
Fer.	0.27
Silicium.	0.15
Cuivre	0.35
Sodium.. . . .	0.10
Carbone.	0.41
Azote.	traces
Titane	id
Soufre	néant

8° ESSAI DES USTENSILES EN ALUMINIUM. — D'après Baland (1), la méthode d'analyse indiquée par M. Moissan donne d'excellents résultats, mais elle exige beaucoup de temps. L'auteur a cherché un moyen plus rapide, et propose le mode d'essai suivant :

Dans une fiole d'attaque, on met 0,5 décigrammes du métal coupé en menus morceaux, avec 50 cent. cubes d'eau distillée et 10 cent. cubes d'acide chlorhydrique pur. L'action ne tarde pas à se manifester et à s'affirmer de plus en plus, au fur et à mesure que la liqueur s'échauffe. Dès que le dégagement commence à se ralentir, la fiole est portée dans une étuve chauffée au-dessous de 100°, jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé. Dans ces conditions, le silicium, le carbone et le cuivre ne sont pas attaqués; ils sont recueillis sur un filtre, lavés et pesés après calcination.

Le résidu est repris par l'acide nitrique qui entraîne tout le cuivre que l'on dose dans le filtratum par les méthodes ordinaires.

(1) *Compte rendus*, t. CXXIV, année 1897, p. 1313.

Le fer et l'alumine sont dosés à l'état d'oxyde par la méthode classique suivie par M. Moissan.

IMPURETÉS DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES.— M. De-facqz (1) s'est proposé de rechercher sous quelle forme les impuretés de l'aluminium se retrouvent dans ce métal.

Aluminium seul. — Le métal qui a été analysé, avait été préparé par électrolyse et était aussi pur que possible. Il a été attaqué par l'acide chlorhydrique au cinquième, d'abord à froid, puis au bain-marie, jusqu'à ce que toute attaque ait cessé.

Il est resté une poudre brun chocolat paraissant homogène au microscope. L'analyse a été faite par la méthode Vigou-roux. La substance a été attaquée par un mélange de quatre parties d'azotate et six de carbonate de potasse, et l'atta-que continuée comme pour un silicate. Une attaque au chlore donne la silice préexistante, la différence entre les deux donne le silicium.

On a trouvé pour 100 du résidu:

Perte à 250° dans le vide.	9,26
Silice	17,14
Silicium.	66,29
Oxyde de fer.	1,69
Alumine.	5,38
Cuivre	traces

Alliage d'aluminium et de cuivre. — Cet alliage à 3 pour 100 de cuivre a été attaqué par l'eau régale au cinquième d'une part, et par l'acide chlorhydrique au dixième d'autre part.

Résidu par l'eau régale, poudre marron chocolat, donnant à l'analyse:

(1) *Comptes rendus*, 27 décembre 1897, p. 1174.

Perte à 250° dans le vide	8,35
Silice.	18,27
Silicium.	66,01
Oxyde de fer.	0,58
Alumine	traces
Oxyde de cuivre	5,20

Le résidu par l'acide chlorhydrique est une poudre rouge brun, donnant à l'analyse les résultats suivants :

Cuivre total	85,78
Silice.	3,50
Oxyde de fer.	0,58
Alumine.	0,85

En résumé, tous ces résidus sont des mélanges complexes, leur oxydabilité est très grande ; certains fixent l'oxygène de l'air sur le filtre, même à la température ordinaire. Enfin, comme dans l'attaque par les acides étendus les impuretés du métal se divisent inégalement entre le précipité et le liquide, on ne peut pas songer à les utiliser dans des procédés de dosage.

CHAPITRE VII

APPLICATION DE LA MÉTHODE PAR L'ACIDE CHLORIQUE A L'ALUMINIUM ET AU ZINC

ALUMINIUM. — La dissolution de ce métal dans l'acide chlorique étant assez longue, il est bon de le réduire en limaille fine, pour augmenter la surface d'attaque. Un poids parfaitement déterminé d'aluminium a été introduit dans la fiole de l'appareil, et l'opération, conduite avec toutes les précautions déjà décrites, n'a donné lieu à aucune remarque particulière.

Il nous reste à décrire la méthode que nous avons suivie pour le dosage des métaux, dosage que nous avons fait sur la partie de solution chlorique que, dans la description générale de notre procédé, nous avons désigné sous le nom de solution A (1).

La solution est traitée par la potasse en excès, qui redissout l'alumine, et laisse le fer à l'état de résidu; ce dernier séparé par filtration et lavé convenablement, est repris par l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur portée à l'ébullition on verse un excès d'ammoniaque, en maintenant toujours la température voisine de 100°. Le précipité recueilli sur un petit filtre est lavé jusqu'à élimination complète de tout sel ammoniacal, puis séché à l'étuve. Le précipité étant détaché du filtre que l'on incinère à part, est calciné avec précaution pour qu'il ne décrépité pas. Du poids de Fe^2O^3 on calcule celui du fer métallique.

Les eaux de lavage obtenues dans ce dosage ont été ajoutées

(1) Voir plus haut, page 44.

tées à la solution d'aluminium dans la potasse, et le dosage de ce corps a été effectué à l'état de phosphate d'aluminium par la méthode que nous indiquons à la fin de ce travail(1).

Les échantillons que nous avons eu à analyser ne renfermaient pas trace de cuivre.

Analyse d'un aluminium industriel

	POIDS du MÉTAL EMPLOYÉ 0 gr. 4765	POIDS du MÉTAL EMPLOYÉ 0 gr. 4384	POIDS du MÉTAL EMPLOYÉ 0 gr. 5180	MOYENNE de SIX DOSAGES
Aluminium..	95.7145	95.7201	95.6021	95.7112
Fer.	2.5440	2.2780	2.3405	2.2438
Carbone.	0.0498	0.0504	0.0423	0.0474
Graphite.	0.2241	0.3103	0.2571	0.2714
Silicium.	0.2714	0.2062	0.2453	0.2670
Soufre.	1.1401	1.2244	1.2941	1.2344
	99.9439	99.7894	99.7814	99.7752

ZINC. — L'opération a été conduite d'une façon absolument identique à la première, sauf que la solution étant très rapide et ne laissant pas de résidu (graphite ou silicium), il est parfaitement inutile de réduire le métal en limaille.

La solution chlorique a été, comme nous l'avons indiqué, portée à un volume connu, puis divisée en deux parties A et B.

Solution A. — La liqueur a été traitée par l'ammoniaque pure et en excès pour précipiter le fer et le plomb, tandis

(1) Voir plus bas, page 59.

que le zinc et le cadmium se sont dissous dans l'excès de réactif. Le précipité lavé à l'eau distillée chaude a été dissous dans l'acide azotique étendu, puis le plomb précipité par l'acide sulfurique a été recueilli à l'état de sulfate de plomb. Pour ne pas entraîner le fer que renfermait la solution, nous n'avons pas mis d'alcool, et, comme l'indique Chancel, dans ce cas, nous avons précipité par un excès plus considérable d'acide sulfurique, et avons, avant de filtrer, attendu que tout le précipité se fût complètement rassemblé. Les lavages furent faits d'abord avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et terminés avec de l'alcool faible pour chasser ensuite la liqueur acide. Le sulfate de plomb nous a donné le poids de plomb métallique.

La solution nitrique qui ne contient plus que le fer a été portée à l'ébullition, de façon à oxyder sûrement tout le métal. Nous l'avons précipité par l'ammoniaque et dosé à l'état de sesquioxyde de fer, en suivant toutes les précautions d'usage.

La liqueur ammoniacale d'où nous avons précipité le fer et le plomb par l'ammoniaque a été neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis traitée par la potasse en excès qui redissout le zinc en précipitant le cadmium. Ce précipité recueilli sur un filtre et parfaitement lavé à l'eau distillée bouillante est redissous à nouveau dans l'acide chlorhydrique dilué et finalement reprécipité à l'ébullition par le carbonate de soude ajouté goutte à goutte. Le carbonate de cadmium est recueilli sur un petit filtre, lavé très complètement à l'eau bouillante, puis desséché à l'étuve. Lorsqu'il est bien sec, on le sépare du filtre aussi exactement que possible et on le calcine dans un creuset de platine. Par la calcination, ce carbonate se transforme en oxyde dont on détermine le poids, on en déduit celui du cadmium métallique.

La liqueur potassique contenant le zinc, est rendue très légèrement acide par l'acide chlorhydrique, puis portée à

une température voisine de l'ébullition. On ajoute alors goutte à goutte du carbonate de soude, et l'on fait bouillir le mélange pendant quelques minutes. Le précipité de carbonate basique est recueilli sur un filtre et lavé avec beau coup de soin à l'eau chaude ; après dessiccation parfaite, on le détache du filtre que l'on incinère d'abord, puis on ajoute le carbonate et on calcine au rouge dans un creuset de platine. Il est bon de s'assurer d'une part que la liqueur filtrée ne donne pas de précipité appréciable par le sulfhydrate d'ammoniaque, ce qui indiquerait une précipitation incomplète, et, d'autre part, que le résidu de la calcination n'est pas alcalin, ce qui proviendrait d'un lavage incomplet. On calcule ainsi le poids du zinc.

Solution B. — Les acides sulfurique et arsénique y ont été dosés en suivant la marche que nous avons indiquée en décrivant notre méthode générale. Ces dosages étaient simplifiés par l'absence de phosphate.

Analyse d'un échantillon de zinc

	POIDS du MÉTAL EMPLOYÉ 0 gr. 9760	POIDS du MÉTAL EMPLOYÉ 0 gr. 8995	POIDS du MÉTAL EMPLOYÉ 2 gr. 230	MOYENNE de SIX DOSAGES
Zinc.	98.9173	99.4687	99.4687	99.4687
Plomb.....	0.3995			
Fer.....	0.0617			
Cadmium.....	0.0902			
Soufre.....	0.2704	0.2538	0.2621	0.2583
Arsenic.....	0.2950	0.3403	0.2640	0.2837
Carbone.....	0.0066	0.0080	0.0079	0.0096
	100.0407	100.0708	100.0027	100.0263

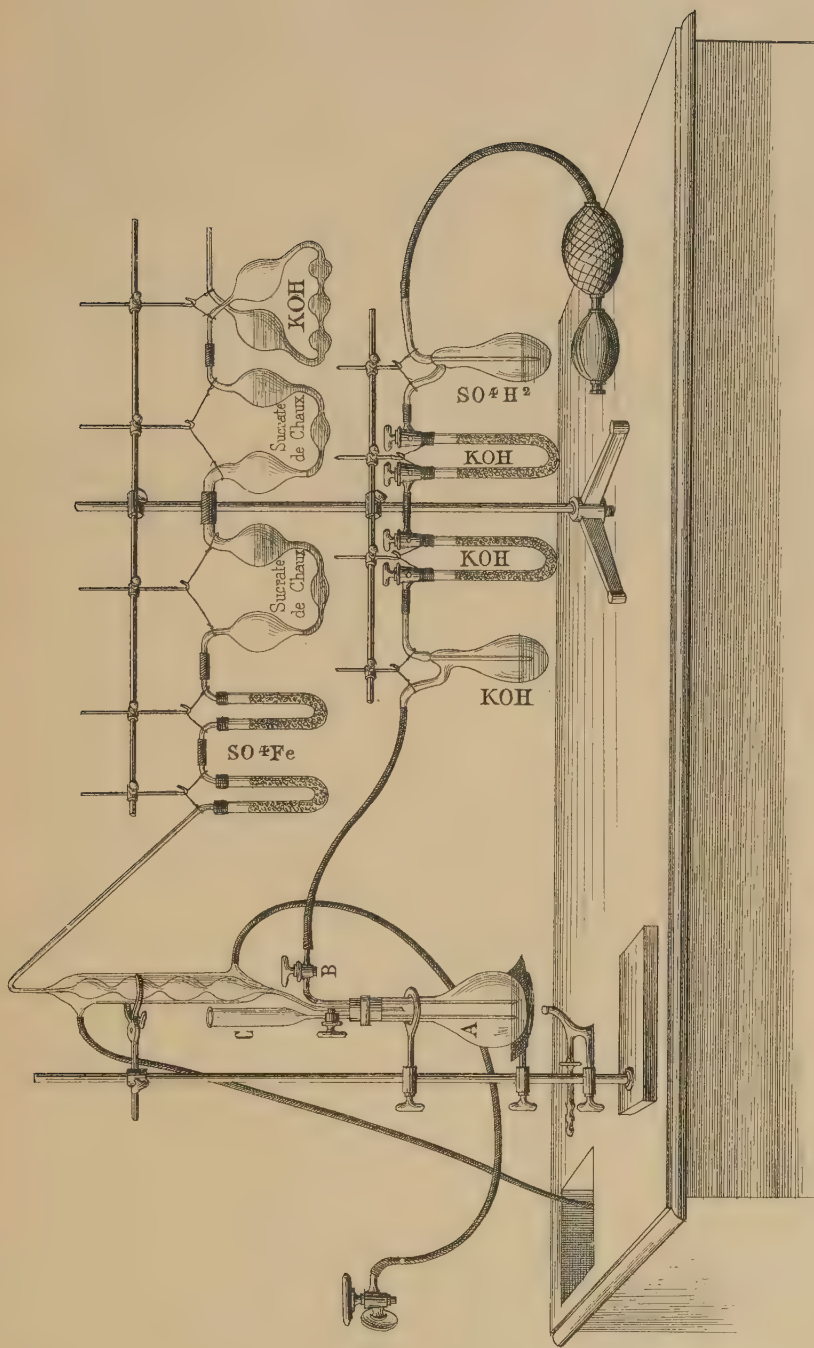
CONCLUSIONS

La méthode d'analyse que nous venons de présenter offre l'avantage de ne nécessiter qu'une seule attaque du métal. En outre, elle est générale, puisqu'elle s'applique à tous les métaux ou leurs alliages solubles dans l'acide chlorique.

Seule la méthode par le chlore peut lui être comparée, mais il suffit d'examiner attentivement les nombreuses précautions qu'elle exige et de remarquer sa lenteur, pour se ranger à l'avis unanime des chimistes métallurgistes qui l'ont abandonnée depuis longtemps.

Le dosage du graphite par différence est la seule objection que nous prévoyons. Nous ferons observer qu'elle n'infirme en rien notre méthode, car le chimiste, s'il opère sur un corps riche en graphite, pourra toujours, après avoir isolé ce corps par notre procédé, le doser par combustion.

Le dosage du carbone combiné nous semble, au contraire, constituer un progrès sensible sur beaucoup d'autres méthodes, car il évite la perte d'une partie de ce métalloïde à l'état de composé hydrogéné du carbone. Nous croyons même avoir établi, à propos du dosage de ce corps que, pour la sensibilité, notre procédé ne le cède en rien aux plus rigoureux.



Appareil pour l'attaque des Métaux par l'Acide Chlorique

APPENDICE

DOSAGE DE L'ALUMINIUM A L'ÉTAT DE PHOSPHATE. — Fleischer a indiqué un procédé de dosage volumétrique par reste, au moyen du sel de phosphore. Nous avons voulu voir, tout en contrôlant cette méthode, s'il ne serait pas possible d'en faire une méthode de dosage par les pesées.

Ce procédé repose sur ce fait que le phosphate de soude, en présence d'acétate d'ammoniaque, produit un précipité de phosphate d'alumine insoluble dans les acides minéraux.

Nous sommes arrivés facilement à obtenir d'une façon constante le phosphate d'alumine $(\text{PhO})^2\text{Al}^2$, à la condition, de chauffer le précipité, lentement d'abord, fortement ensuite au chalumeau de Berzélius.

Nous avons préparé d'abord une solution de phosphate disodique dans laquelle nous avons titré l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate ; la moyenne de plusieurs dosages très voisins nous a indiqué que 10 c. cubes contenaient 0,1147 de Ph^2O^5 .

D'autre part nous avons préparé une solution de chlorure d'aluminium pur Al^3Cl^6 , $12 \text{ H}^2\text{O} = 484$, dans laquelle nous avons dosé en poids le chlore par le nitrate d'argent, à l'état de chlorure d'argent. La quantité de chlore trouvée donne pour 5 c. cubes de la solution 0,2142 de chlorure Al^3Cl^6 , $12 \text{ H}^2\text{O}$.

Nous avons alors additionné 5 c. cubes de cette liqueur d'un égal volume d'une solution d'acétate d'ammoniaque, de densité 1036, contenant environ 18, 5 0/0 d'acétate solide et d'un excès de la solution de phosphate. La solution alumi-

nique avait été, au préalable, acidifiée par 5 gouttes d'acide chlorhydrique et autant d'acide azotique. Après avoir abandonné au repos pendant deux heures à la température du laboratoire, la liqueur a été filtrée, et le précipité lavé, jusqu'à ce qu'une goutte des eaux de lavage évaporée sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. Le précipité complètement séché à l'étuve, est détaché du filtre, lequel est coupé en morceaux, puis incinéré. Le précipité est alors mis dans une capsule de platine et fortement chauffé sur le chalumeau de Berzélius.

La moyenne de plusieurs dosages a donné pour 5 cent. cubes, 0,2170.

Enfin la méthode par reste de Fleischer a donné pour 5 cent. cubes, 0,2191.

Nous avons donc :

Al^3Cl^6 calculé d'après le dosage du chlore sur 5 cc. . .	0,2142
— — — — — $(\text{PhO}^4)^2\text{Al}^3$	0,2170
— — — — — par reste à l'urane	0,2191

D'autre part, nous avons préparé une solution d'alun de potasse, chimiquement pur, telle que 10 cent. cubes contiennent 0,10 de $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^3$, SO^4K^2 , $24 \text{ H}^2\text{O} = 959$.

Alun calculé d'après le dosage du SO^4K^2 sur 10 cc. . .	0,09941
— — — — — le phosphate calciné	0,10120
— — — — — par reste à l'urane	0,10301

CONCLUSIONS. — Le dosage de l'alumine, à l'état de phosphate, présente le grand avantage de pouvoir s'effectuer en liqueur obtenue acide par les acides forts. On peut, comme nous l'avons fait, employer soit la solution d'acétate neutre d'ammoniaque, soit la solution d'acétate de soude dans l'acide acétique.

L'emploi de la seconde solution sera préférable quand

on voudra opérer par la méthode à l'urane, puisque l'on se trouve ainsi dans les conditions réalisées quand l'on titre la solution de sel de phosphore, mais il faut dans ce cas que la liqueur soit très faiblement acide. Bien que la précipitation ait encore lieu en présence des acides minéraux, elle est nulle, si la proportion en est trop élevée.

Si, au contraire, on veut doser le phosphate par les pesées, il est préférable de recourir au sel ammoniacal, avec lequel on n'a pas à se préoccuper de l'acidité de la solution.

Par divers dosages comparatifs, nous avons pu établir que deux heures de repos à la température du laboratoire sont absolument suffisants pour une précipitation complète, c'est même un temps maximum. Il est bon toutefois de rappeler qu'il est indispensable de chauffer fortement au chalumeau le précipité de phosphate d'alumine.

Vu :

Montpellier, le 21 mars 1900.

Le Directeur,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 22 mars 1900.

Le Recteur de l'Académie,
A. BENOIST.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE PREMIER. — Dosage du carbone.....	9
— II. — Dosage du soufre.....	17
— III. — Dosage de l'arsenic et du phosphore.....	28
— IV. — Méthode générale d'analyse des métaux par le chlore.....	31
— V. — Méthode générale d'analyse des métaux par l'acide chlorique.....	38
— VI. — Méthodes spéciales pour l'analyse de l'aluminium.	46
— VII. — Applications de la méthode par l'acide chlorique à l'aluminium et au zinc.....	54
Conclusions.....	58
APPENDICE. — Dosage de l'alumine à l'état de phosphate.....	59
